

明細書

熱硬化性樹脂組成物及びその熱硬化性樹脂成形体

技術分野

本発明は、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物とエポキシ化合物よりなる熱硬化性樹脂組成物及びその熱硬化性樹脂組成物を熱硬化して得られた、誘電率、誘電正接等の電気特性の優れた熱硬化性樹脂成形体に関する。

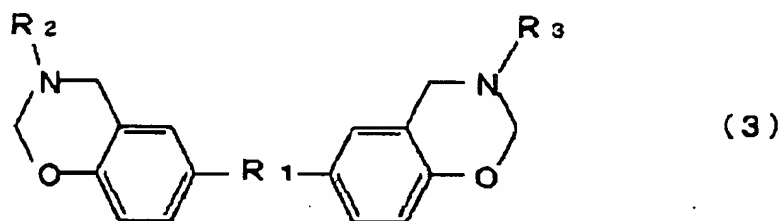
背景技術

従来から、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂等の熱硬化性樹脂は、その熱硬化性という性質に基づく耐熱性、信頼性等が優れているので広い産業分野で使用されている。

しかし、フェノール樹脂及びメラミン樹脂は硬化時に揮発性の副生成物を発生する、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂は難燃性が劣る、ビスマレイミド樹脂は非常に高価である等の欠点がある。

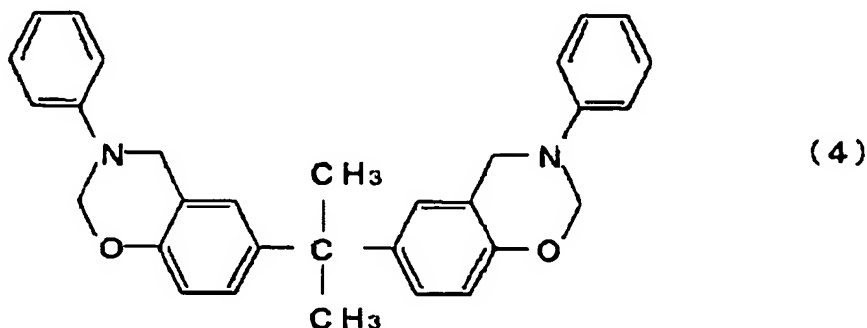
最近、これらの欠点を解消するために、ジヒドロベンゾキサジン環が開環重合反応し、揮発分の発生を伴わずに熱硬化するジヒドロベンゾキサジン化合物が盛んに研究されている。

例えば、特開2000-154225号公報には、一般式(3)で示される構造の化合物及び／又はその開環重合体からなることを特徴とする熱硬化性樹脂が記載されている。



(式中、R₁は置換もしくは無置換の炭素数5～12の脂環式炭化水素基、あるいは炭素数4～12の直鎖もしくは分岐アルキリデン基または芳香族炭化水素置換アルキリデン基であり、R₂及びR₃は炭素数10個以下の脂肪族基、フェニル基、またはt-ブチル基がオルト位もしくはパラ位に置換されたフェニル基で、互いに同じでも異なってもかまわない。)

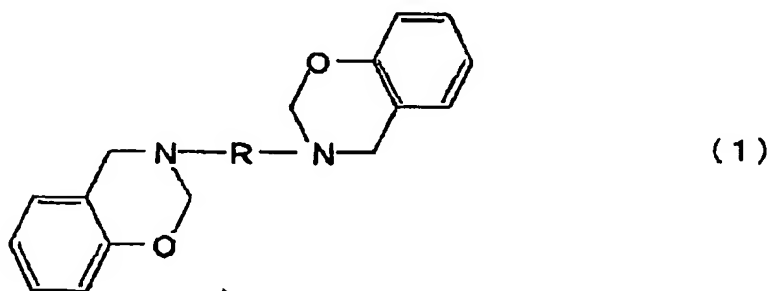
又、下記構造式(4)を有するジヒドロベンゾキサジン化合物が四国化成工業社から商品名「熱硬化性樹脂用モノマーB-a型ベンゾオキサジン」として市販されている。



しかしながら、上記ジヒドロベンゾキサジン化合物は、ベンゾキサジン環が形成されたベンゼン環同士が、置換もしくは無置換の炭素数5～12の脂環式炭化水素基、あるいは炭素数4～12の直鎖もしくは分岐アルキリデン基または芳香族炭化水素置換アルキリデン基で結合されているので、これを熱硬化して得られた成形体は曲げ強度、曲げ弾性率等は高いが、伸び、撓み性等が低く堅く脆いので、成形体、特に、積層板やフィルムのような厚みの薄い成形体には使用が困難であった。

そのため、積層板を製造するには、上記ジヒドロベンゾキサジン化合物とエポキシ樹脂の混合物を熱硬化して成形体を得る方法が検討されているが、依然として伸び、撓み性等が不足し脆いため積層板として好適に使用することはできず、伸び、撓み性等を有するジヒドロベンゾキサジン化合物の成形体の開発が望まれていた。

一方、USP 5, 543, 516には、下記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の製造方法が記載されている。



(式中、Rは炭素数2以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であり、ベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

上記2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物は、2個のベンゾキサジン環を有し、2個のベンゾキサジン環中の窒素がアルキレン基等で結合されたジヒドロベンゾキサジン化合物であり、前記一般式(3)で示されるジヒドロベンゾキサジン化合物とは構造が全く異なる化合物である。

前記一般式(3)で示されるジヒドロベンゾキサジン化合物と同様に加熱するとベンゾキサジン環が開環重合反応し、揮発分の発生を伴わずに熱硬化するが、USP 5, 543, 516にはこの2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の開環重合及び開環重合体についての記載は全くない。

又、USP 6, 207, 786には、約10～80重量%のベンゾキサジンモノマーと約10～80重量%のエポキシ樹脂と約1～80重量%のフェノール樹脂よりなり、前記ベンゾキサジンモノマーは1分子あたり少なくとも2個のベンゾキサジン環を有する3元組成物が記載されており、ベンゾキサジンモノマーは上記USP 5, 543, 516に記載の製造方法で製造されると記載されている。

しかしながら、USP 6, 207, 786には上記「B-a型ベンゾキサジン」とエポキシ樹脂とフェノール樹脂よりなる3元組成物しか記載されていない。

即ち、上記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の開環重合及び開環重合体についての研究は全くなされていないのが現状である。

発明の目的

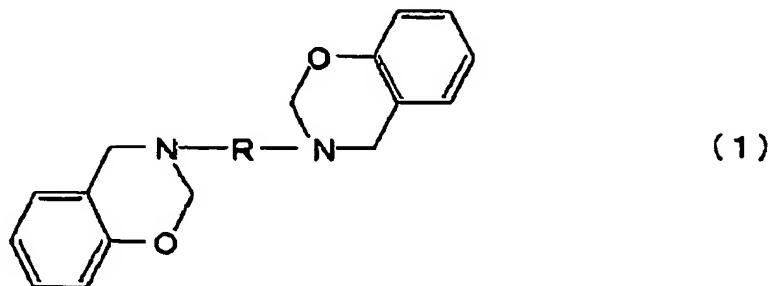
本発明の目的は、低誘電率であり、引張破断強度、弾性率、伸び、撓み性等の物性がバランスよく優れている熱硬化性樹脂成形体を得ることのできる、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物を含む熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

又、本発明の異なる目的は、上記熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる、低誘電率であ

り、引張破断強度、弾性率、伸び、撓み性等の物性がバランスよく優れている熱硬化性樹脂成形体を提供することにある。

発明の開示

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ化合物及び下記一般式（１）で示される２官能ジヒドロベンゾキサジン化合物よりなり、該エポキシ化合物の当量と該２官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比が１：０．１～２．０であることを特徴とする。



（式中、Rは炭素数２以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であり、ベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。）

本発明で使用するエポキシ化合物としては、二官能以上のエポキシ化合物、例えば、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型、及び脂環型のエポキシ化合物等の一般的なエポキシ化合物が好ましく用いることができる。

具体的に例示すると、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、フェノールＡノボラック型エポキシ化合物、多官能フェノールのジグリシジルエーテル化物、ブタジエン型エポキシ化合物及びこれらの水素添加物等が挙げられ、単独で使用されてもよいし、２種以上が組み合わせて使用されてもよい。

上記一般式（１）で示される２官能ジヒドロベンゾキサジン化合物中のRは、炭素数２以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基である。

直鎖状アルキレン基の炭素数は少なくなると、得られた成形体のヤング率及びガラス転移温度は高くなるが、伸び及び可撓性が低下し、逆に炭素数が多くなると、得られた成形体の伸び及び可撓性は高くなるが、弾性率及び引張破断強度が低下するので、２～１６が好ましく、より好ましくは２～１２である。

又、Rは炭素数２以上の直鎖状アルキレン基の水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であってもよいが、アルキル置換されると弾性率及び引張破断強度は高くなるが、伸び及び可撓性が低下するので、主鎖である直鎖状アルキレン基の炭素数とバランスを取る必要がある。

即ち、直鎖状アルキレン基の炭素数が多い場合にアルキル基を置換するのが好ましく、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

又、上記一般式（１）で示される２官能ジヒドロベンゾキサジン化合物中のベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

上記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物は、1価のフェノールと下記一般式(2)で示される脂肪族ジアミンとホルムアルデヒド類から合成されているのが好ましい。



(式中、Rは炭素数2以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基である。)

上記1価のフェノール化合物は、一つのフェノール性水酸基を有し、オルト位の少なくとも一つが水素である化合物であって、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、オクチルフェノール等が挙げられる。

一般式(2)で示される脂肪族ジアミン中のRは、一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物中のRと同一であり、例えば、1,2-ジアミノエチレン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,12-ジアミノドデカン等が挙げられる。

上記ホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド水溶液であるホルマリン、ホルムアルデヒドの重合物であるパラホルムアルデヒドが挙げられる。

上記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物は、1価のフェノール2モルと一般式(2)で示される脂肪族ジアミン1モルとホルムアルデヒド類4モルが反応して合成されるが、その合成方法は公知の任意の合成方法が採用されてよい。

例えば、USP 5,543,516に記載されているように、1価のフェノール2モルと一般式(2)で示される脂肪族ジアミン1モルとホルムアルデヒド類4モルを混合し、100~130℃に加熱しながら、10分~1時間攪拌することにより容易に合成することができる。

又、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルスルホアミド、1,4ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等の溶剤に溶解して合成してもよい。

この場合は、100~130℃に加熱しながら、2~6時間反応すればよく、反応終了後溶剤を除去し、必要に応じて、アルカリ洗浄することにより、未反応の1価のフェノール、脂肪族ジアミン及びホルムアルデヒド類を除去してもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物はオキサジン環が開環して水酸基が生成され、エポキシ化合物の硬化剤として作用し、理論的には、エポキシ化合物の当量と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比が1:1の場合にエポキシ化合物のエポキシ基と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物から生成された水酸基が全て反応することになる。

しかし、エポキシ化合物の比率が多くなると得られた成形体の誘電正接が増加し、逆に2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の比率が多くなると弾性率が高くなり、伸び率が低下し、撓み性が低下することもあるので、エポキシ化合物の当量と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比は1:0.1~2.0であり、好ましくは1:0.5~1.0である。

尚、エポキシ化合物の1当量とは、エポキシ化合物中の一個のオキシラン環あたりの重量平均分子量である。つまり、エポキシ化合物の重量平均分子量をオキシラン環個数で除した数値である。

又、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の1当量とは、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物中の一個のオキサジン環あたりの分子量である。つまり、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の分子量をオキサジン環の個数(2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の

場合は2)で除した数値である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、所望により有機溶媒を添加してワニスになされてもよい。有機溶剤としては、一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及びエポキシ化合物を溶解しうる有機溶剤であればよく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、単独で使用されてもよいし、2種以上が組み合わせて使用されてもよい。

上記熱硬化性樹脂組成物を熱成形することにより熱硬化性樹脂成形体を得られる。即ち、熱硬化性樹脂組成物を加熱することにより、上記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物のオキサジン環が開環して水酸基が生成され、この水酸基とエポキシ化合物のエポキシ基とが反応して硬化することにより熱硬化性樹脂成形体を得られる。

上記熱成形方法は、従来公知の任意の2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物重合方法が採用されてよく、一般には120～260℃で数時間加熱すればよいが、加熱温度が低かったり、加熱時間が不足すると、ガラス転移温度が向上せず、耐熱性、機械的強度が不足する。又、加熱温度が高すぎたり、加熱時間が長すぎると、ガラス転移温度が低下し、耐熱性、機械的強度も低下する。従って、熱成形は165～250℃で0.5～5時間行うのが好ましい。

又、均一で成形外観がよく、機械的強度の優れた熱硬化性樹脂成形体を得るには、上記熱成形の前に低温で予備加熱するのが好ましく、予備加熱は、130℃以上、165℃未満の温度で0.5～5時間加熱するのが好ましい。

積層板のような電子材料には、電子機器の高密度化、高速信号伝達性、高周波対応性などに伴い低誘電率特性が要求されており、特にICパッケージのような多層基板の性能としては、上記熱硬化性樹脂成形体の23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015以下であるのが好ましい。

又、上記熱硬化性樹脂成形体を積層板等の電子材料に使用する場合は、自立性があり、比較的柔軟であり、脆くなくて成形体に変形する程度に力をかけても破断することがなく、応力がかかる部位や可動部にも使用可能であるのが好ましいので、23℃におけるヤング率が0.5～5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0～40%であることが好ましい。

尚、本発明において、上記誘電率及び誘電正接の測定方法は、以下の通りである。

熱硬化性樹脂組成物を熱硬化して得られたシート状成形体を15mm×15mmに切断し、誘電率測定装置に供給して23℃で測定し、1GHzにおける誘電率及び誘電正接を読み取る。

又、本発明において、上記ヤング率及び破断点伸び率の測定方法は以下の通りである。

熱硬化性樹脂組成物を熱硬化して得られたシート状成形体を8.0mm×10mmに切断し、引張試験機に供給して、チャック間距離60mm、クロスヘッドスピード5mm/分、23℃で引張試験を行い、ヤング率及び破断点伸び率を測定する。

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、エポキシ化合物をより効率よく硬化させるためにエポキシ化合物用硬化剤が添加されてもよい。

上記エポキシ化合物用硬化剤としては、従来からエポキシ化合物の硬化剤として一般に使用されているエポキシ化合物用硬化剤であればよく、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メチレンジアニリン、ベンジルメチルアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフロレンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチルシクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ（5, 5）ウンデカン、アミノエチルピペラジン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、メタフェニレンジアミン、 α -（m/pアミノフェニル）エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、 α , α -ビス（4-アミノフェニル-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

上記アミン化合物から合成される化合物としては、例えば、上記アミン化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導体等が挙げられる。

上記3級アミン化合物としては、例えば、N, N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 8-ジアザビスシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-1及びその誘導体等が挙げられる。

上記イミダゾール化合物としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

上記ヒドラジド化合物としては特に限定されず、例えば、1, 3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。

上記メラミン化合物としては、例えば、2, 4-ジアミノ-6-ビニル-1, 3, 5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

上記酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

上記フェノール化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

エポキシ化合物、一般式（1）で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及びエ

ポキシ化合物用硬化剤よりなる熱硬化性樹脂組成物においては、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物とエポキシ化合物用硬化剤の両者がエポキシ化合物の硬化剤として作用するので、エポキシ化合物用硬化剤を添加した分、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の添加量を減少することも可能である。

しかし、エポキシ化合物の添加量が多くなると得られた成形体の誘電正接が増加し、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の比率が多くなると弾性率が高くなり、伸び率が低下し、撓み性が低下するので、エポキシ化合物の当量と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比は1:0.1~2.0が好ましく、エポキシ化合物の当量とエポキシ化合物用硬化剤の当量の比は1:0~1.2が好ましく、より好ましくは1:0.1~1.0である。

従って、エポキシ化合物の当量と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量とエポキシ化合物用硬化剤の当量の比は1:0.1~2.0:0~1.2が好ましく、より好ましくは1:0.5~1.0:0.1~1.0である。

この場合、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比とエポキシ化合物用硬化剤の当量の比の和は、エポキシ化合物のエポキシ基当量の比の0.9倍以上であることが好ましい。即ち、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の官能基数とエポキシ化合物用硬化剤の官能基数の総和が、エポキシ化合物の官能基数の0.9倍以上であることが好ましい。

尚、エポキシ化合物用硬化剤の1当量とは、エポキシ化合物用硬化剤中のオキシラン環と反応しうる官能基一個あたりの重量平均分子量である。つまり、エポキシ化合物用硬化剤の重量平均分子量をオキシラン環と反応しうる官能基の個数で除した数値である。

上記エポキシ化合物、一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及びエポキシ化合物用硬化剤よりなる熱硬化性樹脂組成物は熱成形することにより熱硬化性樹脂成形体を得られるが、熱成形方法は前述の通りである。

又、得られた熱硬化性樹脂成形体は前述の理由により、電気特性は23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015以下であるのが好ましい。

又、上記熱硬化性樹脂成形体を積層板等の電子材料に使用する場合は、自立性があり、比較的柔軟であり、脆くなくて成形体に変形する程度に力をかけても破断することがなく、応力がかかる部位や可動部にも使用可能であるのが好ましいので、23℃におけるヤング率が0.5~5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0~40%であることが好ましい。

又、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、熱硬化性樹脂組成物の粘度調節、得られる熱硬化性樹脂成形体の機械的特性、電気的特性、熱的特性等を向上させるために無機充填剤が添加されてもよい。

上記無機充填剤としては、従来から熱硬化性樹脂の成形の際に使用されている無機充填剤であればよく、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、マイカ、タルク、クレー、ゼオライト、カーボンブラック等が挙げられる。

無機充填剤の添加量は、多くなると得られた硬化性樹脂成形体の伸びが低下したり、脆くなったりするので、樹脂成分100重量部に対し、400重量部以下が好ましく、より好ましくは200重量部以下である。

従って、エポキシ化合物、上記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及び無機充填剤よりなる熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ化合物の当量と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比が1:0.1~2.0であり、エポキシ化合物と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の合計量100重量部に対し無機充填剤の添加量が400重量部以下が好ましく、より好ましくは200重量部以下である。

。 上記エポキシ化合物、一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及び無機充填剤よりなる熱硬化性樹脂組成物は熱成形することにより熱硬化性樹脂成形体が得られるが、熱成形方法は前述の通りである。

又、得られた熱硬化性樹脂成形体は前述の理由により、電気特性は23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015以下であるのが好ましい。

又、上記熱硬化性樹脂成形体を積層板等の電子材料に使用する場合は、自立性があり、比較的柔軟であり、脆くなくて成形体に変形する程度に力をかけても破断することがなく、応力がかかる部位や可動部にも使用可能であるのが好ましいので、23℃におけるヤング率が0.5~5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0~40%であることが好ましい。

更に、上記エポキシ化合物用硬化剤と無機充填剤は併用されてよく、この場合の熱硬化性樹脂組成物はエポキシ化合物、上記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物、エポキシ化合物用硬化剤及び無機充填剤よりなり、エポキシ化合物の当量と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物とエポキシ化合物用硬化剤の当量の比が1:0.1~20:0~1.2であり、エポキシ化合物と2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物とエポキシ化合物用硬化剤の合計量100重量部に対し無機充填剤の添加量が400重量部以下が好ましく、より好ましくは200重量部以下である。

上記エポキシ化合物、一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及び無機充填剤よりなる熱硬化性樹脂組成物は熱成形することにより熱硬化性樹脂成形体が得られるが、熱成形方法は前述の通りである。

又、得られた熱硬化性樹脂成形体は前述の理由により、電気特性は23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015以下であるのが好ましい。

又、上記熱硬化性樹脂成形体を積層板等の電子材料に使用する場合は、自立性があり、比較的柔軟であり、脆くなくて成形体に変形する程度に力をかけても破断することがなく、応力がかかる部位や可動部にも使用可能であるのが好ましいので、23℃におけるヤング率が0.5~5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0~40%であることが好ましい。

更に、必要に応じて、上記2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物用の硬化促進剤が添加されてもよい。硬化促進剤としては、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物を開環重合する際に一般的に使用されている任意の硬化促進剤が使用でき、例えば、カテコール、ビスフェノールA等の多官能フェノール類、p-トルエンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸等のスルホン酸類、安息香酸、サリチル酸、シュウ酸、アジピン酸等のカルボン酸類、コバルト(II)アセチルアセテート、アルミニウム(III)アセチルアセテート、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネート等の金属錯体、酸化カルシウム、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸化鉄等の金属酸化物、水酸化カルシウム、イミダゾール及びその誘導体、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン等の第三級アミン及びこれらの塩、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン・ベンゾキノン誘導体、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボロン塩、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のリン系化合物及びその誘導体が挙げられる。これらは1種で又は2種以上の混合物として用いられる。

硬化促進剤の添加量は特に限定されないが、多量に添加すると機械的物性に悪影響を及ぼすので、一般に、上記2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物100重量部に対し5重量部以下であり、好ましくは3重量部以下である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物の構成は上述の通りであり、この熱硬化性樹脂組成物を熱成形して得られた熱硬化性樹脂成形体は低誘電率であり、引張破断強度、弾性率、伸び、撓み性等の物性がバランスよく優れている。

実施例

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の合成

(1) 1, 2ジアミノエタン1モル、フェノール2モル及びパラホルムアルデヒド4モルを混合し、100℃に加熱した。混合物が均一な透明な液体になった後、攪拌しながら120℃に昇温し、30分間反応し、一般式(1)におけるRがエチレン基である2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物(以下、「ベンゾキサジン化合物(C2)」という。)を得た。

(2) 1, 8ジアミノオクタン1モル、フェノール2モル及びパラホルムアルデヒド4モルを混合し、100℃に加熱した。混合物が均一な透明な液体になった後、攪拌しながら120℃に昇温し、30分間反応し、一般式(1)におけるRがオクテン基である2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物(以下、「ベンゾキサジン化合物(C8)」という。)を得た。

(実施例1)

液状ビスフェノールA型エポキシ化合物(ダウケミカル日本社製、商品名「D. E. R. 331L」)37重量部、ベンゾキサジン化合物(C2)63重量部、トルエン160重量部及びエチルベンゼン70重量部をホモジナイザー(特殊機化工業社製、商品名「T. K. HOMODISPER」)に供給し、回転数3,000rpmで30分間攪拌した後脱泡して、熱硬化性樹脂組成物溶液を得た。尚、液状ビスフェノールA型エポキシ化合物とベンゾキサジン化合物(C2)の当量比は1:2であった。

得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、縦100mm、横20mm、深さ1mmの金型に供給し、トルエン及びエチルベンゼンを蒸発させた後、140℃で1時間、次に160℃で1時間、最後に180℃で2時間加熱して、縦100mm、横20mm、厚さ100μmのシート状成形体を得た。

(実施例2)

液状ビスフェノールA型エポキシ化合物(ダウケミカル日本社製、商品名「D. E. R. 331L」)32重量部、ベンゾキサジン化合物(C8)68重量部、トルエン160重量部及びエチルベンゼン70重量部をホモジナイザー(特殊機化工業社製、商品名「T. K. HOMODISPER」)に供給し、回転数3,000rpmで30分間攪拌した後脱泡して、熱硬化性樹脂組成物溶液を得た。尚、液状ビスフェノールA型エポキシ化合物とベンゾキサジン化合物(C8)の当量比は1:2であった。

得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、縦100mm、横20mm、深さ1mmの金型に供給し、トルエン及びエチルベンゼンを蒸発させた後、140℃で1時間、次に160℃で1時間、最後に180℃で2時間加熱して、縦100mm、横20mm、厚さ100μmのシート状成形体を得た。

(実施例3)

ポリブタジエン型エポキシ化合物(ダイセル化学社製、商品名「エボリードPB3600」)38重量部、ベンゾキサジン化合物(C2)62重量部、トルエン160重量部及びエチルベンゼン70重量部をホモジナイザー(特殊機化工業社製、商品名「T. K. HOMODISPER」)に供給し、回転数3,000rpmで30分間攪拌した後脱泡して、熱硬化性樹脂組成物溶液を得た。尚、ポリブタジエン型エポキシ化合物とベンゾキサジン化合物(C2)の当量比は1:2であった。

得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、縦100mm、横20mm、深さ1mmの金型に供給し、トルエン及びエチルベンゼンを蒸発させた後、140℃で1時間、次に160℃で1時間、最後に180℃で2時間加熱して、縦100mm、横20mm、厚さ100μm

mのシート状成形体を得た。

(実施例4)

液状ビスフェノールA型エポキシ化合物(ダウケミカル日本社製、商品名「D. E. R. 331L」)54重量部、ベンゾキサジン化合物(C2)46重量部、合成スメクタイト(コープケミカル社製、商品名「SAN」)11重量部、トルエン178重量部及びエチルベンゼン78重量部をホモジナイザー(特殊機化工業社製、商品名「T. K. HOMODISPER」)に供給し、回転数3,000rpmで30分間攪拌した後脱泡して、熱硬化性樹脂組成物溶液を得た。尚、液状ビスフェノールA型エポキシ化合物とベンゾキサジン化合物(C2)の当量比は1:1であった。

得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、縦100mm、横20mm、深さ1mmの金型に供給し、トルエン及びエチルベンゼンを蒸発させた後、140℃で1時間、次に160℃で1時間、最後に180℃で2時間加熱して、縦100mm、横20mm、厚さ100μmのシート状成形体を得た。

(実施例5)

液状ビスフェノールA型エポキシ化合物(ダウケミカル日本社製、商品名「D. E. R. 331L」)37重量部、ベンゾキサジン化合物(C2)63重量部、合成スメクタイト(コープケミカル社製、商品名「SAN」)11重量部、トルエン178重量部及びエチルベンゼン78重量部をホモジナイザー(特殊機化工業社製、商品名「T. K. HOMODISPER」)に供給し、回転数3,000rpmで30分間攪拌した後脱泡して、熱硬化性樹脂組成物溶液を得た。尚、液状ビスフェノールA型エポキシ化合物とベンゾキサジン化合物(C2)の当量比は1:2であった。

得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、縦100mm、横20mm、深さ1mmの金型に供給し、トルエン及びエチルベンゼンを蒸発させた後、140℃で1時間、次に160℃で1時間、最後に180℃で2時間加熱して、縦100mm、横20mm、厚さ100μmのシート状成形体を得た。

(実施例6)

ポリブタジエン型エポキシ化合物(ダイセル化学社製、商品名「エボリードPB3600」)15重量部、ベンゾキサジン化合物(C2)85重量部、合成スメクタイト(コープケミカル社製、商品名「SAN」)11重量部、トルエン178重量部及びエチルベンゼン78重量部をホモジナイザー(特殊機化工業社製、商品名「T. K. HOMODISPER」)に供給し、回転数3,000rpmで30分間攪拌した後脱泡して、熱硬化性樹脂組成物溶液を得た。尚、ポリブタジエン型エポキシ化合物とベンゾキサジン化合物(C2)の当量比は1:7であった。

得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、縦100mm、横20mm、深さ1mmの金型に供給し、トルエン及びエチルベンゼンを蒸発させた後、140℃で1時間、次に160℃で1時間、最後に180℃で2時間加熱して、縦100mm、横20mm、厚さ100μmのシート状成形体を得た。

(比較例1)

液状ビスフェノールA型エポキシ化合物(ダウケミカル日本社製、商品名「D. E. R. 331L」)93.5重量部、ジシアンジアミド(ビー・ティ・アイ・ジャパン社製、商品名「CG-1200」)6.5重量部、硬化触媒(四国化成社製、商品名「キュアゾール2E4HZ」)2重量部、トルエン163重量部及びエチルベンゼン71重量部をホモジナイザー(特殊機化工業社製、商品名「T. K. HOMODISPER」)に供給し、回転数3,000rpmで30分間攪拌した後脱泡して、熱硬化性樹脂組成物溶液を得た。

得られた熱硬化性樹脂組成物溶液を、縦100mm、横20mm、深さ1mmの金型に供給し、トルエン及びエチルベンゼンを蒸発させた後、110℃で3時間加熱し、更に1

60℃で3時間加熱して、縦100mm、横20mm、厚み100μmのシート状成形体を得た。

実施例1～6及び比較例1で得られたシート状成形体を用いて誘電率、誘電正接、ヤング率、破断伸び率、引張破断強度及び熱膨張係数を測定し、結果を表1に示した。物性測定方法は以下の通りであった。

(1) 誘電率及び誘電正接

得られたシート状成形体を15mm×15mmに切断し、誘電率測定装置(HEWLETT PACKARD社製、品番「HP4291B」)に供給して23℃で測定し、1GHzにおける誘電率及び誘電正接を読み取った。

(2) ヤング率、破断伸び率及び引張破断強度

得られたシート状成形体を80mm×10mmに切断し、引張試験機(オリエンティック社製、商品名「テンシロン」)に供給して、チャック間距離60mm、クロスヘッドスピード5mm/分、23℃で破断するまで引張試験を行い、ヤング率、破断点伸び率及び引張破断強度を測定した。

(3) 熱膨張係数

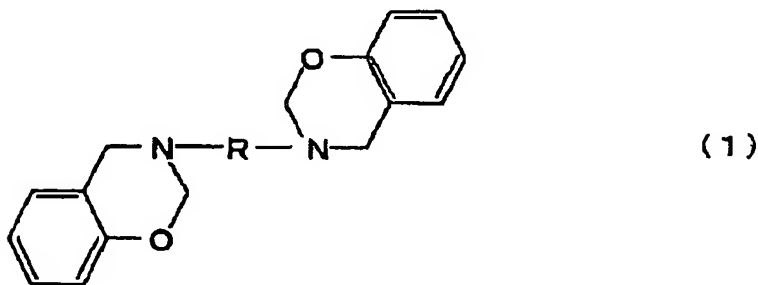
得られたシート状成形体を3mm×25mmに切断し、TMA装置(セイコー電子社製、商品名「TMA/SS120C」)に供給し、23℃から150℃まで昇温速度5℃/分で昇温して、平均線膨張率を測定した。

表1

	誘電率	誘電正接	ヤング率 (GPa)	破断伸び率 (%)	引張破断強度 (MPa)	線膨張係数 ($\times 10^{-6}$)
実施例1	3.0	0.012	4.0	2.9	74	70
実施例2	2.8	0.010	3.5	7.0	73	84
実施例3	2.8	0.008	3.7	21.0	85	64
実施例4	3.1	0.013	4.0	2.5	79	85
実施例5	3.1	0.010	4.6	2.0	77	59
実施例6	2.8	0.006	4.5	3.1	79	47
比較例1	3.3	0.019	3.0	1.9	60	91

特許請求の範囲

1. エポキシ化合物及び下記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物よりなり、該エポキシ化合物の当量と該2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比が1:0.1～20であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。



(式中、Rは炭素数2以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であり、ベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されてい

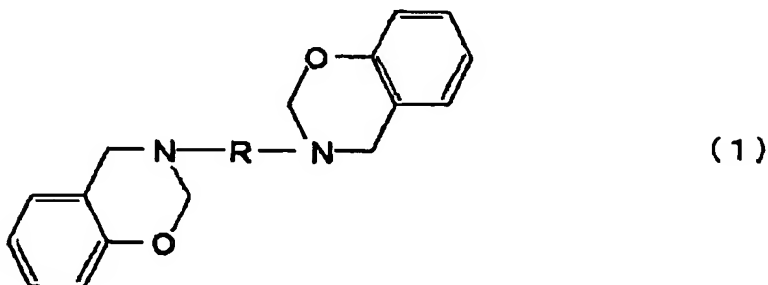
てもよい。)

2. 請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物を熱成形してなる熱硬化性樹脂成形体。

3. 23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015以下であることを特徴とする請求項2記載の熱硬化性樹脂成形体。

4. 23℃におけるヤング率が0.5～5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0～40%であることを特徴とする請求項2記載の熱硬化性樹脂成形体。

5. エポキシ化合物、下記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及びエポキシ化合物用硬化剤よりなり、該エポキシ化合物の当量と該2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量と該エポキシ化合物用硬化剤の当量の比が1:0.1～20:0～1.2であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。



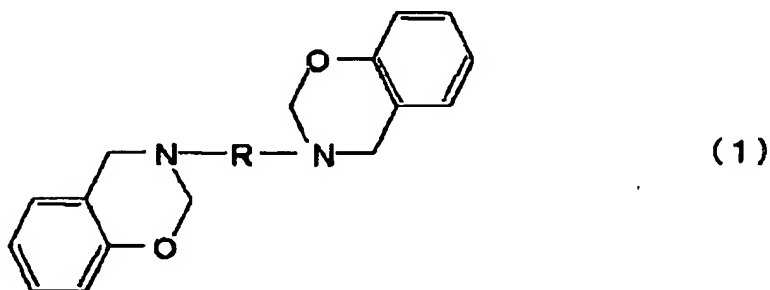
(式中、Rは炭素数2以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であり、ベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

6. 請求項5記載の熱硬化性樹脂組成物を熱成形してなる熱硬化性樹脂成形体。

7. 23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015以下であることを特徴とする請求項6記載の熱硬化性樹脂成形体。

8. 23℃におけるヤング率が0.5～5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0～40%であることを特徴とする請求項6記載の熱硬化性樹脂成形体。

9. エポキシ化合物、下記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物及び無機充填剤よりなり、該エポキシ化合物の当量と該2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比が1:1～20であり、該エポキシ化合物と該2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の合計量100重量部に対し無機充填剤の添加量が400重量部以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。



(式中、Rは炭素数2以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であり、ベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

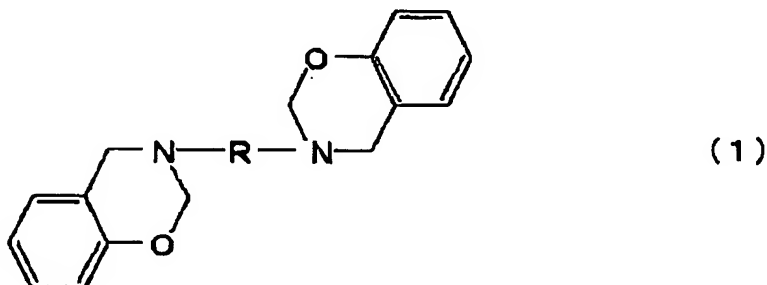
10. 請求項9記載の熱硬化性樹脂組成物を熱成形してなる熱硬化性樹脂成形体。

11. 23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015

以下であることを特徴とする請求項 10 記載の熱硬化性樹脂成形体。

12. 23℃におけるヤング率が0.5～5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0～40%であることを特徴とする請求項 10 記載の熱硬化性樹脂成形体。

13. エポキシ化合物、下記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物、エポキシ化合物用硬化剤及び無機充填剤よりなり、該エポキシ化合物の当量と該2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物と該エポキシ化合物用硬化剤の当量の比が1:0.1～20:0～1.2であり、該エポキシ化合物と該2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物と該エポキシ化合物用硬化剤の合計量100重量部に対し無機充填剤の添加量が400重量部以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。



(式中、Rは炭素数2以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であり、ベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

14. 請求項 13 記載の熱硬化性樹脂組成物を熱成形してなる熱硬化性樹脂成形体。

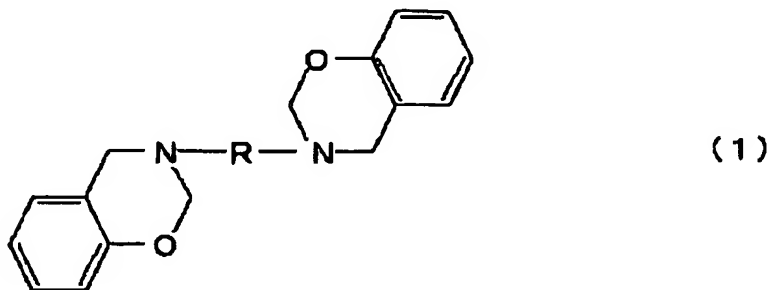
15. 23℃、1GHzにおける誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.015以下であることを特徴とする請求項 14 記載の熱硬化性樹脂成形体。

16. 23℃におけるヤング率が0.5～5.5GPaであり、23℃における破断点伸び率が2.0～40%であることを特徴とする請求項 14 記載の熱硬化性樹脂成形体。

要約書

本発明は、2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物とエポキシ化合物よりなる熱硬化性樹脂組成物及びその熱硬化性樹脂組成物を熱硬化して得られた、誘電率、誘電正接等の電気特性の優れた熱硬化性樹脂成形体を提供する。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ化合物及び下記一般式(1)で示される2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物よりなり、該エポキシ化合物の当量と該2官能ジヒドロベンゾキサジン化合物の当量の比が1:1~20であることを特徴とする。



(式中、Rは炭素数2以上の直鎖状アルキレン基又はその水素がアルキル置換された分岐状アルキレン基であり、ベンゼン環の水素はアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)